Über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf doppelt ungesättigte Ketone.

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Johann Wolfgang Goethe - Universität

Frankfurt am Main

Kennziffer: D 30

vorgelegt von

Gerhard M o r e l l

aus Bad Nauheim

1 9 5 4

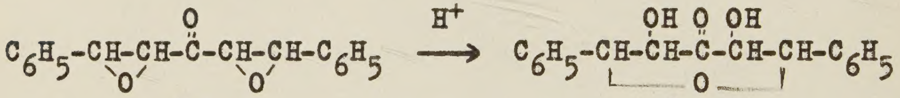
R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Zusammenfassung:

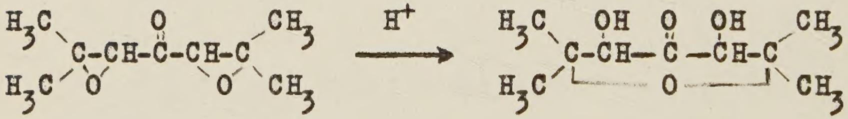
E. Weitz und F. Scheffer haben gezeigt, dass α,β-ungesättigte Ketone unter der Einwirkung von alkalischem H_2O_2 in sog. Oxido-Ketone übergehen, die noch das ursprüngliche Kohlenstoffgerüst, jedoch statt der C = C -Doppelbindung die Äthylenoxydgruppe enthalten.

Im Anschluss an frühere Untersuchungen an einfachen Oxido-Ketonen wurde in der vorliegenden Arbeit das Verhalten derjenigen Produkte untersucht, die bei der Reaktion doppelt ungesättigter Ketone mit alkalischem H_2O_2 entstehen.

Die entsprechenden Dioxidoketone des Dibenzalacetons (I) und des Phorons (II) liefern bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäure hydratisierte, zuckerartige Stoffe, die jedoch 1 Mol Wasser weniger enthalten, als die zu erwartenden Tetra-oxyketone, da offenbar Ringschluss zu Derivaten des Tetrahydro-γ-pyrons (III) bezw. (IV) eintritt:

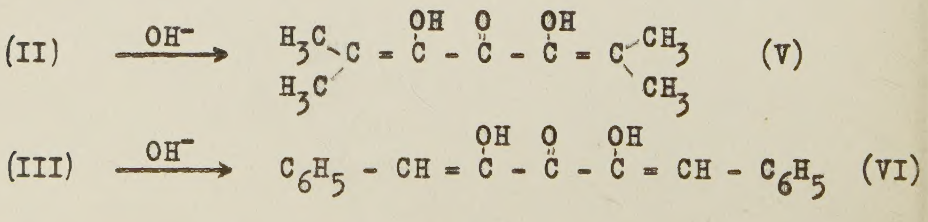


(I) (III)



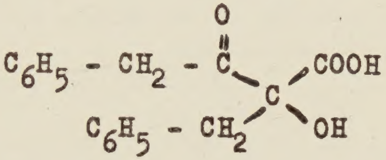
(II) (IV)

Unter dem Einfluss von Alkali lagert sich das Phorondioxyd (II) unmittelbar zur Enolform des Di-isopropyltriketons (V) um, während beim Dibenzalacetondioxyd (I) diese Umwandlung nur über die hydratisierte Stufe (III) zu erreichen war und zu der Enolform des Dibenzyltriketons (VI) führte:



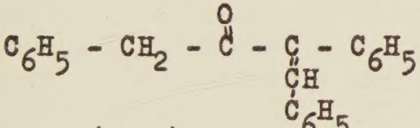
Damit wurden bisher unbekannte α,α-Dienol-ketone auf einfache Weise zugänglich. - Das chemische Verhalten dieser Verbindungen wurde untersucht und ihre Absorptionsspektren im UV- und IR-Bereich mit denen ungesättigter Ketone und enolisierter α-Diketone verglichen.

Als Nebenprodukte der Alkali-Behandlung wurde im Falle des Dibenzalacetondioxyds eine durch Benzilsäure-Umlagerung entstandene α-Oxy-β-ketosäure (VII) und aus dem Phorondioxyd u.a. eine Ketoform der Verbindung (V) isoliert.



(VII)

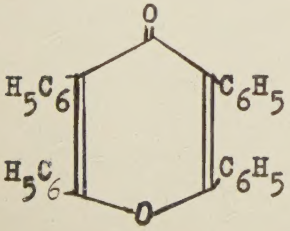
Bei Versuchen zur Darstellung eines α-phenyl-substituierten Dibenzalacetons wurde zunächst eine einfache Methode zur Darstellung des Benzal-dibenzylketons (VIII) gefunden.



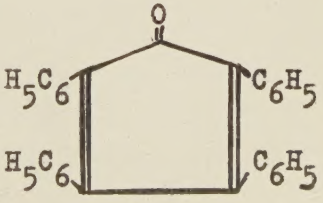
(VIII)

Die Kondensation dieses ungesättigten Ketons mit überschüssigem Benzaldehyd lieferte nicht das erwartete Dibenzal-dibenzylketon sondern, -unter Mitwirkung von Autoxydationsvorgängen-, das noch nicht bekannte Tetraphenyl -γ- pyron (IX), das sich chemisch und thermisch als ausserordentlich stabil erwies. - Unter denselben Kondensationsbedingungen bildete sich dagegen bei Gegenwart von Hydrochinon das Tetraphenyl-cyclopentadienon (X). Als α,β -ungesättigtes Keton reagierte es ebenfalls mit alkalischem H_2O_2 unter Entfärbung.

(IX)



(X)



L e b e n s l a u f.

Ich wurde am 26. Mai 1918 als Sohn des Bankbeamten Walter Morell und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Maass, in Darmstadt geboren.

Nachdem meine Eltern im Jahre 1921 nach Breslau übergesiedelt waren, besuchte ich dort zunächst ab 1924 eine Privatschule, später das Realgymnasium, das ich 1937 mit dem Reifezeugnis verliess. In demselben Jahre wurde ich zum Arbeits- und Heeresdienst einberufen.

Im WS 1941/42 begann ich während eines kurzen Studienurlaubs das Studium der Fachrichtung Chemie an der Technischen Hochschule zu Breslau und setzte es 1946/47, -nach meiner Entlassung aus Kriegsgefangenschaft-, an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main fort. Hier legte ich im Dezember 1949 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Juni 1952 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Im SS 1951 erhielt ich von Herrn Professor Dr. Ernst Weitz zunächst im Rahmen einer Diplom-Arbeit die Anregung zu der vorliegenden Dissertation, deren Bearbeitung ich im SS 1954 abschloss.

Meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. E. Weitz und Dr. Th. Wieland, bin ich für ihre wertvolle Beratung und Förderung zu grossem Dank verpflichtet.

1. Referent: Professor Dr. Th. Wieland

2. Referent: Privatdozent Dr. W. Ried

Tag der mündlichen Prüfung: 16.u.17.12.1954

54/184 x